

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service as first class mail in an envelope addressed to Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on August 20, 2004.

Alex Martinez

Applicant : Tae-Il Yoon, et al.
Application No. : 10/821,266
Filed : April 8, 2004
Title : CARBON-BASED COMPOSITE PARTICLE FOR ELECTRON
EMISSION DEVICE, AND METHOD FOR PREPARING
Grp./Div. : 2879
Examiner : N/A
Docket No. : 51821/DBP/Y35

LETTER FORWARDING CERTIFIED
PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Post Office Box 7068
Pasadena, CA 91109-7068
August 20, 2004

Commissioner:

Enclosed is a certified copy of Korea Patent Application No. 2003-0021996, which was filed on April 8, 2003, the priority of which is claimed in the above-identified application.

Respectfully submitted,

CHRISTIE, PARKER & HALE, LLP

By
D. Bruce Prout
Reg. No. 20,958
626/795-9900

DBP/aam
Enclosure: Certified copy of patent application

AAM PAS580650.1-*-08/20/04 11:12 AM

BEST AVAILABLE COPY



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2003-0021996
Application Number

출원년월일 : 2003년 04월 08일
Date of Application APR 08, 2003

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.

CERTIFIED COPY
PRIORITY DOCUMENT

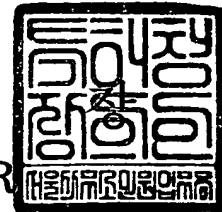


2004 년 01 월 20 일

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【제출일자】 2003.04.08
【발명의 명칭】 디스플레이의 전자 방출용 카본계 복합입자 및 이의 제조방법
【발명의 영문명칭】 A CARBON-BASED COMPOSITE PARTICLE FOR ELECTRON EMISSION OF DEVICE AND PREPARATION METHOD OF SAME
【출원인】
【명칭】 삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】 1-1998-001805-8
【대리인】
【명칭】 유미특허법인
【대리인코드】 9-2001-100003-6
【지정된변리사】 오원석
【포괄위임등록번호】 2001-041982-6
【발명자】
【성명의 국문표기】 윤태일
【성명의 영문표기】 YOON, TAE ILL
【주민등록번호】 671008-1037025
【우편번호】 138-746
【주소】 서울특별시 송파구 가락2동 프라자아파트 9동 701호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 문종운
【성명의 영문표기】 MOON, JONG WOON
【주민등록번호】 740908-1951018
【우편번호】 609-813
【주소】 부산광역시 금정구 남산동 972-15 기숙사 212호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 조성희
【성명의 영문표기】 CHO, SUNG HEE
【주민등록번호】 710622-1566516

【우편번호】	133-111
【주소】	서울특별시 성동구 성수1가1동 동아그린아파트 102동 407호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	강성기
【성명의 영문표기】	KANG,SUNG KEE
【주민등록번호】	580310-1047611
【우편번호】	449-846
【주소】	경기도 용인시 수지읍 풍덕천리 진산마을 삼성5차아파트 525동 901호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김훈영
【성명의 영문표기】	KIM,HUN YOUNG
【주민등록번호】	741029-2019345
【우편번호】	138-200
【주소】	서울특별시 송파구 문정동 웨밀리아아파트 107동 804호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이현정
【성명의 영문표기】	LEE,HYUN JUNG
【주민등록번호】	770421-2408511
【우편번호】	449-901
【주소】	경기도 용인시 기흥읍 농서리 14번지 삼성종합기술원 기숙사 C 동 503 호
【국적】	KR
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 유미특허법인 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	7 면 7,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	0 항 0 원
【합계】	36,000 원

1020030021996

출력 일자: 2004/1/26

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 디스플레이의 전자 방출용 카본계 복합입자 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 금속, 산화물 및 세라믹 물질로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질로 이루어진 입자; 및 상기 입자의 내부에 일부 매몰되어 있고 일부는 표면에 돌출되어 있는 카본계 물질을 포함하는 전자 방출용 카본계 복합입자를 제공한다.

【대표도】

도 7

【색인어】

카본 나노 튜브, 복합입자, 전자 방출, 금속입자

【명세서】**【발명의 명칭】**

디스플레이의 전자 방출용 카본계 복합입자 및 이의 제조방법{A CARBON-BASED COMPOSITE PARTICLE FOR ELECTRON EMISSION OF DEVICE AND PREPARATION METHOD OF SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 전자 방출용 복합입자의 개략도이다.

도 2는 본 발명에 일 실시예에 따른 복합입자의 제조공정을 보인 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합입자의 제조에 사용되는 장치의 개략도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합입자의 제조공정을 보인 도면이다.

도 5a는 기존의 카본 나노 튜브를 이용한 음극의 단면도이고 도 5b는 본 발명의 복합입자를 이용한 음극의 단면도이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 음극의 제조공정을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 7은 실시예 4와 비교예 1에 따라 제조된 음극의 외부 자기장의 세기 변화에 대한 전자 방출량을 측정한 결과를 보인 도면이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<8> [산업상 이용 분야]

<9> 본 발명은 디스플레이의 전자 방출용 카본계 복합입자 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전자 방출량이 우수한 카본계 복합입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

<10> [종래 기술]

<11> 평면 표시 소자 중, 초기에 제안된 전계 방출 표시 소자(FED: Field Emission Display)는 전자 방출원으로서 몰리브덴이나 실리콘 등의 물질을 적층시켜 선단을 뾰족하게 구성한 스피트(spindt) 타입을 사용하였으나, 상기 스피트 타입의 전자 방출원은 초미세 구조로서 제조 방법이 복잡하고, 고정밀도의 제조 기술이 요구되어 전자 방출 표시 소자를 대면적화하여 제작하는데 한계가 있다.

<12> 따라서, 최근에는 낮은 일함수(work function)를 갖는 탄소계 물질을 전자 방출원으로 적용하는 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 상기 탄소계 물질 가운데 특히 높은 종횡비를 갖는 카본 나노 튜브(CNT: Carbon Nano Tube)는 끝단의 곡률 반경이 100Å 정도로 극히 미세하여 1 내지 3V/ μm 의 외부 전압에 의해서도 전자 방출을 원활하게 일으켜 이상적인 전자 방출원으로 기대되고 있다.

<13> 일반적으로 상기 카본 나노 튜브와 같은 카본계 물질은 용매 및 수지 등과 함께 페이스트 형태로 구비되어, 기판 사이에 스크린 인쇄된 후 열처리 과정을 거쳐 전자 방출원으로 형성된다. 이러한 카본 나노 튜브는 낮은 일함수 특성에 의해 저전압 구동이 가능하고, 제조가 용이하여 대면적 디스플레이 구현에 보다 유리한 장점을 갖는다.

<14> 그러나 위와 같이 스크린 인쇄 방법에 의해 카본계 물질을 전자 방출원으로 형성되면, 카본계 물질이 페이스트의 고형분과 섞여 상기 고형분 내부에 불규칙적으로 분포하게 되므로, 대부분의 카본 나노 튜브는 그 끝단이 고형분 내부에 묻히게 된다. 또한 기판에 수직에 가까운 방향 즉, 전기장이 걸리는 방향에 수직 방향으로 방향성을 갖지 못하고 기판과 평행한 방향으로 배열되어 실제로 전자를 방출하는 역할을 하지 못하는 카본계 물질의 비율이 많아져 첨가

해준 카본계 물질 대비 그 효율이 낮게 된다. 일반적으로 이렇게 제조된 전자 방출 음극은 그 모양이 평면이어서 최대한 표면적을 넓히지 못하고 가장 적은 표면적을 갖게 된다.

<15> 따라서, 카본계 물질을 외부로 노출시키기 위한 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구 중 하나로 국내 특허 공개 제2000-74609호에 카본 나노 튜브와 금속 분말을 혼합하는 방법이 기술되어 있다. 그러나 이 방법은 카본 나노 튜브를 노출시키고 배열을 위해 별도의 공정이 요구되는 등 공정이 복잡하다. 또한 많은 양의 카본 나노 튜브를 수직 배향하는 데 한계가 있고 일부 금속 입자 표면에서만 카본 나노 튜브가 관찰되었다.

<16> 또한, 일본 특허 공개 제2000-223004호에는 나노 튜브를 노출시키기 위해 카본과 금속 소립자를 혼합 컴팩트하고 이를 절단한 후 선택 에칭하는 방법이 기술되어 있다. 그러나 이 방법은 전계 방출 소자에서 전자 방출 어레이로 적용하기에는 현실적으로 다소 복잡하고 어려운 문제점이 있다.

<17> 일본 특허 공개 제2000-36243호에는 인쇄 패턴 표면에 레이저를 조사하여 표면의 은입자 및 바인더를 선택적으로 제거하여 카본 나노 튜브를 노출시키는 방법이 기술되어 있다. 그러나 이 방법은 레이저의 조사로 카본 나노 튜브가 열적ダメージ를 입을 가능성이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<18> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 다수의 전자 방출 물질이 기판에 수직인 상태로 존재할 수 있는 전자 방출용 복합입자를 제공하기 위한 것이다.

<19> 본 발명의 다른 목적은 상기 전자 방출용 복합입자의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

<20> 본 발명의 다른 목적은 상기 전자 방출용 복합입자를 포함하는 전자 방출 표시소자 에미터 형성용 조성물을 제공하기 위한 것이다.

<21> 본 발명의 또다른 목적은 낮은 동작전압에서 전자방출이 시작되고 전자 방출 특성이 우수한 전자 방출 디스플레이를 제공하기 위한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<22> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 금속, 산화물 및 세라믹 물질로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질로 이루어진 입자; 및 상기 입자의 내부에 일부 매몰되어 있고 일부는 표면에 돌출되어 있는 카본계 물질을 포함하는 전자 방출용 카본계 복합입자를 제공한다.

<23> 본 발명은 또한, a) 금속 입자 전구체 물질을 용매에 용해하여 용액을 제조하고; b) 상기 용액에 카본계 물질을 첨가하여 혼합하고; c) 상기 금속염을 환원시켜 금속 입자를 생성, 성장시키는 공정을 포함하는 카본계 물질이 금속 입자의 내부에 일부 매몰되어 있고 일부는 표면에 돌출되어 있는 구조를 가지는 전자 방출용 카본계 복합입자의 제조방법을 제공한다.

<24> 본 발명은 또한 상기 카본계 복합 입자를 포함하는 전자 방출원을 제공한다.

<25> 본 발명은 또한 상기 카본계 복합 입자를 포함하는 전자 방출 에미터 형성용 조성물을 제공한다.

<26> 본 발명은 또한 상기 전자 방출 에미터 형성용 조성물을 인쇄 코팅하여 형성된 전자 방출원을 포함하는 전계 방출 소자를 제공한다.

<27> 이하 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

<28> 본 발명의 전자 방출용카본계 복합입자(1)는 도 1에 도시된 바와 같이 금속, 산화물 및 세라믹 물질로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질로 이루어진 입자(2)의 표면에 카본계 물질(3)이 돌출되어 형성된 구조를 가진다. 상기 입자는 카본계 물질의 효율적인 지지대가 되어 전자 방출에 기여하는 에미터의 숫자를 증가시킨다. 본 발명의 바람직한 실시예에서 주 전자 방출 역할을 하는 카본계 물질이 복합입자 표면적의 적어도 30% 이상 차지하도록 하는 것이 바람직하며, 복합입자 표면적의 50 내지 90%의 영역에 카본계 물질이 형성되어 있는 것이 더 바람직하다. 카본계 물질이 복합입자 표면적의 30% 이하일 경우에는 전자 방출량이 적어 intensity 확보에 어려움이 있다.

<29> 상기 입자를 이루는 금속, 산화물 또는 세라믹 물질로는 Ag, Al, Ni, Cu, Zn, SiO₂, MgO, TiO₂ 등이 사용될 수 있으며, 이중에서 Ag 금속 입자가 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 카본계 물질은 원통형을 이루는 카본계 물질이 바람직하게 사용될 수 있으며, 바람직한 예로는 카본 나노 튜브, 다이아몬드, 다이아몬드-라이크 카본, 흑연, 카본블랙 등이 있다.

<30> 본 발명의 카본계 복합입자는 카본계 물질이 입자 안에 박혀 있는 형태로 표면에 드러나기 때문에 이러한 복합입자로 에미터 패턴을 형성하면 표면에 드러나는 카본계 물질의 수가 증가하고 기판에 수직인 상태로 존재하므로 각각의 카본계 물질에 걸리는 전계 효과가 커지게 된다. 더욱이 금속, 산화물 및 세라믹 물질로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질로 이루어진 입자가 나노에서 마이크로 단위의 표면거칠기의 모폴로지를 형성함으로써 실제 카본계 물질이 형성할 수 있는 전체 표면적이 확대되어 전자방출 효율이 커지고 방출전류밀도도 증가한다. 본 발명의 바람직한 실시예에서 다수의 복합입자로 형성된 전자방출원 표면은 10Å 이상, 바람직하게는 10Å 내지 10 μ m의 표면거칠기를 가진다. 또한 금속입자-탄소계 물질의 복



합입자의 경우에는 금속입자에 의하여 전기전도성이 우수하게 향상되어 턴온 전압과 동작 전압이 낮아진다.

<31> 본 발명의 카본계 복합입자는 입자를 형성하는 전구체 물질에 따라 공침법, 졸-겔 법, 열분해 방법 등이 이용될 수 있다.

<32> 금속 입자의 표면에 카본계 물질이 돌출된 복합입자의 생성은 주로 공침법으로 제조한다. 금속 입자 전구체(예: 금속염)를 용매에 용해시킨 후 여기에 카본계 물질을 분산시킨다. 금속 입자 전구체는 환원제 등의 촉매를 첨가하여 반응시키면 금속 입자가 생성, 성장되는데 이 금속 입자의 내부에 카본계 물질이 일부 함침되어 표면에 일부 돌출된 복합 입자가 만들어진다.

<33> 공침법 제조시 사용되는 금속염의 형태는 특별히 한정되지는 않으며, 금속의 형태에 따라 용이하게 선택될 수 있다. 바람직한 예로는 질산염, 황산염 등이 있다.

<34> 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 복합입자의 크기를 수 나노에서 수십 마이크로미터의 크기까지 일정하게 조절할 수 있는 복합입자의 제조방법을 제공한다. 상기 방법의 복합입자의 제조공정은 도 2에 도시되어 있다. 먼저 a) 비극성 용매에 계면 활성제를 분산시켜 제1 용액을 제조하고; b) 금속염이 녹아있는 극성 용매에 카본계 물질이 분산된 제2 용액을 제조하고; c) 상기 제1 용액과 제2 용액을 혼합하여 마이셀 또는 리버스 마이셀을 제조한 후 환원제를 첨가하여 금속 입자를 생성, 성장시키고; d) 상기 마이셀 또는 리버스 마이셀을 열처리하여 비극성 용매와 계면 활성제를 제거하여 카본계 물질과 금속입자가 결합된 복합입자를 제조한다. 이 방법은 계면 활성제를 이용하여 리버스 마이셀(reverse micelle) 또는 미셀을 형성함으로써 입자의 크기를 나노 사이즈까지 균일하게 조절할 수 있어 발광 균일도를 용이하게



확보할 수 있다. 또한 복합입자의 크기를 매우 작게 할 수 있으므로 고해상도의 디스플레이 제조가 가능하다.

- <35> 상기 제1 용액과 제2 용액 농도의 비율에 따라 복합입자의 크기를 조절할 수 있다. 제1 용액과 제2 용액의 농도비는 1:0.5-30 범위에 있는 것이 바람직하다.
- <36> 계면 활성제는 극성 헤드와 비극성 테일을 가진 것이 바람직하게 사용될 수 있으며, 양이온, 음이온, 양쪽성, 또는 비이온 계면 활성제 모두 사용가능하며, 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 극성 헤드는 정전기적 결합력을 가지는 이온성 그룹과 수소결합력을 가지는 비이온성 그룹이 있다. 이온성 그룹을 가지는 계면 활성제의 예로는 설포네이트(RSO_3^-), 설페이트(RSO_4^-), 카르복실레이트(RCOO^-), 포스페이트(RPO_4^-), 암모늄($\text{R}_x\text{H}_y\text{N}^+$: x는 1-3이고 y는 3-1임), 4차 암모늄(R_4N^+), 베타인(Betaines; $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$), 설포베타인(Sulfobetaines; $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$) 등이 있다. 상기 화합물에서 R은 포화 또는 불포화 탄화수소기이며, 바람직하게는 탄소수 2 내지 1000의 포화 또는 불포화 탄화수소기이다. 비이온성 그룹을 가진 계면 활성제의 예로는 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 에틸렌 옥사이드(EO)와 프로필렌 옥사이드(PO)를 포함하는 $(\text{EO})_1(\text{PO})_m(\text{EO})_1$ (1 및 m은 1 내지 500의 범위에 있음.) 블록 코폴리머, 아민 화합물, 젤라틴, 폴리아크릴레이트계 수지, 폴리비닐클로라이드(PVC), 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌(ABS) 폴리머, 아크릴로니트릴/스티렌/아크릴에스테르(ASA) 폴리머, 아크릴로니트릴/스티렌/아크릴에스테르(ASA) 폴리머와 프로필렌 카보네이트의 혼합물, 스티렌/아크릴로니트릴(SAN) 코폴리머, 메틸메타크릴레이트/아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌(MABS) 폴리머 등이 있다.



- <37> 금속 이온과 결합된 음이온은 마이셀 형성 전에 제거하는 것이 바람직하다. 금속이온을 환원시켜 금속 입자를 형성시키는 환원제로는 NaBH_4 등이 사용가능하다. 비극성 용매와 계면활성제를 제거하기 위한 열처리 온도는 200 내지 300℃인 것이 바람직하다.
- <38> 무기물 입자의 표면에 물질이 있는 복합입자는 주로 졸-겔법을 이용하여 제조된다. $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 나 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 등과 같은 실리콘 알콕사이드를 염산, 질산 등의 촉매를 이용하여 물과 함께 가수 분해시키고 이를 중, 축합 반응시키면 원하는 크기의 금속 입자를 만들 수 있고 이때 반응시 함께 카본계 물질을 함께 첨가해 주면 카본계 물질이 일부 함침되어 표면에 일부 돌출된 복합 입자를 얻을 수 있다.
- <39> 상기 기상 열분해법(Spray Pyrolysis)의 경우 금속 입자 또는 무기물 입자를 가지는 복합입자에 모두 적용될 수 있는데, 상세히 설명하면 다음과 같다. 기상분무 열분해 공정은 도 3에 도시된 장치를 이용하여 실시될 수 있다.
- <40> 먼저 a) 금속 입자 또는 무기물 입자의 전구체 용액(10)에 카본계 물질을 분산시키고; b) 상기 분산액을 이용하여 액적을 생성하고; c) 상기 액적을 불활성의 캐리어 가스를 이용하여 고온의 관형 반응기(12)를 순간적으로 통과하게 하여 액적을 열분해하는 공정으로 카본계 물질이 금속 입자나 무기물 입자의 내부에 일부 함침되고 표면에 돌출된 수 마이크로미터 크기의 복합입자를 제조한다.
- <41> 상기 전구체 용액은 0.001 내지 10M의 금속입자의 전구체 또는 무기물 입자의 전구체를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 금속입자의 전구체는 Ag, Al, Ni, Cu, Zn 등의 금속을 포함하는 염이 바람직하다. 상기 무기물 입자의 전구체는 Si 알콕사이드 등이 있다.



- <42> 또한 카본계 물질은 0.00001 내지 100 g/리터의 농도로 사용된다. 전구체 용액 제조시 사용되는 용매는 물 또는 유기용매를 사용할 수 있다. 상기 유기 용매로는 에탄올 등의 알코올을 사용하는 것이 바람직하며 산을 추가로 첨가하는 것이 바람직하다.
- <43> 상기 기상 열분해 공정시 액적의 형성(14)은 초음파 분무장치, 노즐 장치 또는 기상분무 장치를 이용하여 실시할 수 있다. 생성된 액적(4)은 도 4에 도시된 바와 같이 약 10 내지 20 마이크로미터의 크기로 형성되는데 고온의 관형 반응기 통과시 순간적으로 증발하여 고품분 입자 전구체(5)로 수축된다. 상기 입자 전구체는 열분해되어 카본계 물질(3)이 입자 물질(2)에 침상형으로 박혀있는 복합입자가 생성된다. 액적의 증발 및 입자 전구체의 열분해가 일어나는 관형 반응기의 온도는 200 내지 1000℃, 바람직하게는 500 내지 1000℃로 유지하는 것이 바람직하다. 입자 물질을 제외한 모든 성분들은 가스로 제거된다. 열분해시 형성되는 가스로부터 카본계 물질을 보호하기 위하여 환원제 역할을 하는 수소가스를 캐리어 가스와 함께 흘려 보내주는 것이 바람직하다. 고온의 관형 반응기에서 순간적으로 열분해되어 형성된 복합입자는 관형 반응기의 끝에서 페이퍼 필터(16)로 걸러내어 포집된다.
- <44> 상기와 같이 제조된 복합입자를 전자 방출용 에미터로 제조하는 방법은 복합입자를 포함하는 페이스트를 기판에 인쇄하여 전자 방출원을 형성하는 방법이 이용될 수 있다. 즉 복합입자, 바인더 수지, 글래스 프리트(glass frit) 및 유기용매를 혼합하여 페이스트 상태의 조성물을 제조한다. 조성물 내의 복합입자는 0.01 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%의 양으로 사용된다. 복합입자와 글래스 프리트는 5:1 내지 1:1의 비율로 혼합되는 것이 바람직하다.
- <45> 상기 바인더 수지로는 아크릴계 수지, 에폭시계 수지, 셀룰로오스계 수지 등이 사용가능하며 유기용매로는 부틸 카르비톨 아세테이트(BCA), 테르피네올(TP) 등이 사용가능하다.

- <46> 필요에 따라 감광성 수지와 UV용 개시제를 더 첨가할 수 있다. 페이스트 조성물의 점도는 5,000 내지 100,000 cps 인 것이 바람직하다.
- <47> 페이스트 조성물을 기판에 인쇄한 후 열처리하여 원하는 모양의 디스플레이용 전자 방출원으로 사용한다. 열처리 공정은 진공 또는 가스 분위기에서 실시할 수 있으며, 상기 가스 분위기는 공기, N_2 가스, 또는 비활성 가스를 포함한다. 전자 방출원을 형성하기 위한 인쇄 공정은 스핀 코팅, 스크린 인쇄, 롤 코팅 등을 이용할 수 있다.
- <48> 기존의 카본물질, 바인더 수지, 글래스 프리트 및 용매를 포함하는 페이스트 조성물을 이용하여 형성된 전자 방출용 음극의 단면을 도 5a에 도시하였다. 도 5a에서 캐소드 전극(20), 절연체(22) 및 게이트 전극(24)으로 구성된 필드 에미션 디스플레이 구조에 적용하여 형성된 음극은 카본 물질의 부착을 위해 첨가한 글래스 프리트(26)에 일부 부착되고 대부분이 페이스트 제조시 넣어준 수지들이 연소되고 남은 불순물(28)이나 전도성을 부여하기 위하여 일부 넣어준 카본 물질들에 의하여 부착되거나 덮여 있는 구조를 가진다.
- <49> 본 발명의 복합입자를 캐소드 전극(20), 절연체(22) 및 게이트 전극(24)으로 구성된 전자 방출 디스플레이 구조에 적용하여 형성된 음극의 단면을 도 5b에 도시하였다. 도 5b에서 본 발명의 복합입자(1)는 입자(2)가 카본 물질(3)의 지지대 역할을 하여 입자(2)의 표면 주위로 많은 카본 물질들이 돌출하게 되어 효과적으로 전자를 방출할 수 있다.
- <50> 또한 본 발명의 복합입자는 전도성을 가지므로 이러한 특성을 이용하여 패턴화된 기판과 전극 사이에 전기장을 가하는 전기영동법으로 전자 방출원을 제조할 수도 있다. 도 6에 도시된 바와 같이 복합입자, 용매, 및 계면 활성제(분산제)를 포함하는 분산액을 초음파 용기(30)에 채워 넣은 다음 초음파 처리한다. 상기 초음파 용기에 전극판(32)과 패턴화된 캐소드 전극(34)을 일정 간격으로 설치하고 외부 단자에 임의 조정된 바이어스 전압을 인가하여 1초 내지

수분동안 복합 입자(1)를 캐소드 전극에 침착되도록 한다. 그런 다음 기판을 용매로 세척한 후 건조하여 전자 방출원을 제조한다. 상기 방법으로 제조할 경우 후막 인쇄 공정에 비하여 열처리 공정을 실시할 필요가 없어 매우 간단한 공정으로 전자방출원 제조가 가능하다. 상기 공정에서 사용되는 계면 활성제는 복합입자의 제조시 사용된 계면 활성제가 그대로 사용될 수 있다.

<51> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기 실시예는 본 발명을 보다 명확히 표현하기 위한 목적으로 기재될 뿐 본 발명의 내용은 하기 실시예에 한정되지 않는다.

<52> (실시예 1: 복합입자의 제조)

<53> AgNO_3 40g, NH_4OH 1g, NaBH_4 2g 및 카본 나노 튜브 0.5g을 혼합하여 Ag 입자를 생성, 성장시켰다. Ag 입자가 성장되면서 내부와 표면에 카본 나노 튜브가 부착되어 있는 복합 입자를 얻었다.

<54> (실시예 2: 복합입자의 제조)

<55> 비극성 용매에 5%의 폴리아크릴레이트 수지를 분산시켜 제1 용액을 제조하였다. AgNO_3 가 녹아있는 극성용매에 카본 나노 튜브 5%를 분산시켜 제2 용액을 제조하였다. 제1 용액과 제2 용액을 1:20의 비율로 혼합하여 Ag 이온과 카본 나노 튜브가 일정 농도로 존재하는 리버스 마이셀을 형성하였다. 여기에 환원제를 첨가하여 Ag 이온을 환원시켜 Ag 입자를 생성, 성장시켰다. 리버스 마이셀 내에 분산되어 있는 카본 나노 튜브가 생성, 성장되는 Ag 입자와 결합하였다. 리버스 마이셀을 포함하는 용액을 200°C 에서 열처리하여 용매와 폴리아크릴레이트 수지를 제거하여 Ag-CNT 복합입자를 얻었다.

<56> (실시예 3: 복합입자의 제조)

<57> 0.1M AgNO_3 수용액에 카본 나노 튜브(CNT) 분말을 0.5g/100ml의 농도로 분산시켜 용액을 제조하였다. 본 실시예의 복합입자는 도 3에 도시된 장치를 사용하여 제조하였다. 위의 용액을 교반하여 CNT가 고르게 분산되도록 한 다음 초음파 분무장치를 이용하여 액적을 발생시켰다. 발생된 액적을 1 리터/min의 유량의 N_2 캐리어 가스를 이용하여 400°C 의 관형 반응기(12)안으로 흘려보냈다. 관형 반응기(12)에서 순간적인 증발이 일어나 액적이 고형분 입자로 수축되었다. 이후 연속적으로 열분해가 일어나 AgNO_3 로부터 Ag 입자가 생성되고 나머지 성분들은 N_2 , NO, 또는 NO_2 가스로 제거되었다. 또한 수증기와 CO, CO_2 가스가 발생하였다. 수증기나 NO_x 가스로부터 발생하는 산소로부터 CNT를 보호하기 위하여 5% 희석된 H_2 가스를 환원제로 함께 흘려 보내주었다. 관형 반응기 안에서 순간적으로 열분해된 Ag 입자들을 관형 반응기의 끝부분에서 페이퍼 필터로 걸러내어 포집하여 Ag-CNT 복합입자를 얻었다.

<58> (실시예 4: 전자 방출원의 제조)

<59> 실시예 1의 복합입자와 글래스 프리트를 2.5:1의 비율로 혼합한 후 볼밀링하였다. 그런 다음 테르피네올(terpineol) 용매에 에틸셀룰로오스 수지를 녹인 비이클(vehicle)을 혼합한 후 교반하여 페이스트 조성물을 제조하였다. 페이스트 조성물을 3-롤 밀을 이용하여 복합입자를 분산시켰다. 그런 다음 기판 위에 스크린 프린팅 방법으로 인쇄, 건조, 노광한 후 현상하여 패턴을 형성한 다음 600°C 의 온도에서 소성하여 전자 방출원을 제조하였다.

<60> (실시예 5: 전자 방출원의 제조)

<61> 실시예 1의 복합입자, 분산제(폴리아크릴레이트 수지) 및 순수를 혼합하여 제조된 분산액을 도 6에 도시된 초음파 용기(30)에 채워 넣은 다음 초음파 처리하였다. 상기 용기(30)에 전극판(32)과 패턴화된 캐소드 전극(34)을 초음파 용기(30)에 일정 간격으로 설치하고 외부 단자에 임의 조정된 바이어스 전압을 인가하여 1초 내지 수분동안 복합입자를 캐소드 전극(34)에

침착되도록 하였다. 그런 다음 기판을 순수로 세척한 후 건조하여 전자 방출원을 제조하였다

<62> (비교예 1: 전자 방출원의 제조)

<63> 실시예 1의 복합입자 대신 CNT를 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 전자 방출원을 제조하였다.

<64> 상기 실시예 4와 비교예 1의 전자 방출원에 대하여 외부 자기장의 세기 변화에 대한 전자 방출량을 측정한 결과를 도 7에 도시하였다. 실시예 4의 음극이 비교예 1에 비하여 낮은 동작 전압에서 전자 방출이 시작되었음을 알 수 있다. 이는 입자와 카본계 물질이 결합되어 복합입자를 형성함으로써 접촉 저항이 낮아짐에 따른 것으로 여겨진다.

【발명의 효과】

<65> 본 발명의 디스플레이의 전자 방출용 복합입자(1)는 입자(2)가 카본 물질(3)의 지지대 역할을 하여 입자(2)의 표면 주위로 많은 카본 물질들이 돌출하게 되어 효과적으로 전자를 방출할 수 있다. 또한 원형의 복합입자(1)가 일정 면적에 분포하게 되므로 표면에 원형의 요철 구조를 형성시켜 전자 방출원이 서 있을 수 있는 표면적이 증가하여 더 많은 카본 물질들이 전자를 방출할 수 있다. 따라서 단위 전기장에서 발생하는 방출 전류밀도를 더 높일 수 있다. 또한 전자 방출원 하나당 발생하는 전류량을 최소화할 수 있어 디스플레이 소자의 수명도 크게 증가시킬 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

금속, 산화물 및 세라믹 물질로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질로 이루어진 입자; 및

상기 입자의 내부에 일부 매몰되어 있고 일부는 표면에 돌출되어 있는 카본계 물질을 포함하는 전자 방출용 카본계 복합입자.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 입자는 Ag, Al, Ni, Cu, Zn, SiO₂, MgO, TiO₂, 및 Al₂O₃ 로 이루어진 군에서 선택되는 물질로 이루어지는 것인 전자 방출용 카본계 복합입자.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 카본계 물질은 카본 나노 튜브, 다이아몬드, 다이아몬드-라이크 카본, 흑연, 및 카본블랙으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전자 방출용 카본계 복합입자.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 카본계 물질의 표면적이 복합입자의 전체 표면적의 적어도 30% 이상을 차지하는 전자 방출용 카본계 복합입자.

【청구항 5】

제1항 내지 제4항의 전자 방출용 카본계 복합입자로 이루어진 전자 방출원.

【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 전자방출원의 표면이 10Å 이상의 표면거칠기를 가지는 것인 전자 방출원.

【청구항 7】

제6항에 있어서, 상기 전자방출원의 표면이 10\AA 내지 $10\mu\text{m}$ 의 표면거칠기를 가지는 것인 전자 방출원.

【청구항 8】

금속, 산화물 및 세라믹 물질로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질로 이루어진 입자 및 상기 입자의 내부에 일부 매몰되어 있고 일부는 표면에 돌출되어 있는 카본계 복합 입자의 집합체로 형성된 전계 방출 표시 소자의 전자 방출원.

【청구항 9】

제8항에 있어서, 상기 입자는 Ag, Al, Ni, Cu, Zn, SiO_2 , MgO, TiO_2 , 및 Al_2O_3 로 이루어진 군에서 선택되는 물질로 이루어지는 것인 전계 방출 표시 소자의 전자 방출원.

【청구항 10】

제8항에 있어서, 상기 카본계 물질은 카본 나노 튜브, 다이아몬드, 다이아몬드-라이크 카본, 흑연, 및 카본블랙으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전계 방출 표시 소자의 전자 방출원.

【청구항 11】

제8항에 있어서, 상기 카본계 물질의 표면적이 복합입자의 전체 표면적의 적어도 30% 이상을 차지하는 전계 방출 소자의 전자 방출원.

【청구항 12】

제8항에 있어서, 상기 전자방출원의 표면이 10\AA 이상의 표면거칠기를 가지는 것인 전자 방출원.

【청구항 13】

제12항에 있어서, 상기 전자방출원의 표면이 10\AA 내지 $10\mu\text{m}$ 의 표면거칠기를 가지는 것인 전자 방출원.

【청구항 14】

- a) 금속 입자 전구체 물질을 용매에 용해하여 용액을 제조하고;
- b) 상기 용액에 카본계 물질을 첨가하여 혼합하고;
- c) 상기 금속염을 환원시켜 금속 입자를 생성, 성장시키는

공정을 포함하는 카본계 물질이 금속 입자의 내부에 일부 매몰되어 있고 일부는 표면에 돌출되어 있는 구조를 가지는 전자 방출용 카본계 복합입자의 제조방법.

【청구항 15】

제14항에 있어서, 상기 금속 입자 전구체 물질은 금속염인 전자 방출용 카본계 복합입자의 제조방법.

【청구항 16】

제14항에 있어서, 상기 금속염은 Ag, Al, Ni, Cu, 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 포함하는 염인 전자 방출용 카본계 복합입자의 제조방법.

【청구항 17】

제14항에 있어서, 상기 카본계 물질은 카본 나노 튜브, 다이아몬드, 다이아몬드-라이크 카본, 흑연, 및 카본블랙으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전자 방출용 카본계 복합입자의 제조방법.

【청구항 18】

- a) 비극성 용매에 계면 활성제를 분산시켜 제1 용액을 제조하고;
 - b) 금속염이 녹아있는 극성 용매에 카본계 물질이 분산된 제2 용액을 제조하고;
 - c) 상기 제1 용액과 제2 용액을 혼합하여 마이셀 또는 리버스 마이셀을 제조한 후 환원제를 첨가하여 금속 입자를 생성, 성장시키고;
 - d) 상기 마이셀 또는 리버스 마이셀을 열처리하여 비극성 용매와 계면 활성제를 제거하여 카본계 물질과 금속입자가 결합된 복합입자를 제조하는
- 공정을 포함하는 전자 방출용 카본계 복합입자의 제조방법.

【청구항 19】

제18항에 있어서, 상기 제1용액/제2용액의 혼합 농도비가 0.5 ~ 30인 전자 방출용 카본계 복합입자의 제조방법.

【청구항 20】

제18항에 있어서, 상기 금속염은 Ag, Al, Ni, Cu, 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 포함하는 염인 전자 방출용 카본계 복합입자의 제조방법.

【청구항 21】

제18항에 있어서, 상기 카본계 물질은 카본 나노 튜브, 다이아몬드, 다이아몬드-라이크 카본, 흑연, 및 카본블랙으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전자 방출용 카본계 복합입자의 제조방법.

【청구항 22】

- a) 금속 입자의 전구체 또는 무기물 입자의 전구체 용액에 카본계 물질을 분산시키고;
- b) 상기 분산액을 이용하여 액적을 생성하고;
- c) 상기 액적을 불활성의 캐리어 가스를 이용하여 고온의 관형 반응기를 순간적으로 통과하게 하여 액적을 열분해하는

공정을 포함하는 카본계 물질이 금속 입자나 무기물 입자의 내부에 일부 함침되고 표면에 돌출된 전자 방출용 카본계 복합입자의 제조방법.

【청구항 23】

제22항에 있어서, 상기 액적은 초음파 분무장치, 노즐 장치 또는 기상분무장치를 이용하여 형성되는 전자 방출용 카본계 복합입자의 제조방법.

【청구항 24】

제22항에 있어서, 상기 관형 반응기의 온도는 200 내지 1000℃인 전자 방출용 카본계 복합입자의 제조방법.

【청구항 25】

제22항에 있어서, 상기 금속입자의 전구체는 금속염인 전자 방출용 카본계 복합입자의 제조방법.

【청구항 26】

제25항에 있어서, 상기 금속염은 Ag, Al, Ni, Cu, 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 포함하는 염인 전자 방출용 카본계 복합입자의 제조방법.

【청구항 27】

제22항에 있어서, 상기 무기물 입자의 전구체는 Si 알콕사이드인 전자 방출용 카본계 복합입자의 제조방법.

【청구항 28】

제22항에 있어서, 상기 카본계 물질은 카본 나노 튜브, 다이아몬드, 다이아몬드-라이크 카본, 흑연, 및 카본블랙으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전자 방출용 카본계 복합입자의 제조방법.

【청구항 29】

제22항에 있어서, 상기 전구체 용액은 0.001 내지 10M의 금속입자의 전구체 또는 무기물 입자의 전구체를 포함하는 것인 전자 방출용 카본계 복합입자의 제조방법.

【청구항 30】

제1항 내지 제4항중 어느 하나의 항에 따른 카본계 복합입자를 포함하는 전자 방출 에미터 형성용 조성물.

【청구항 31】

제14항 내지 제29항중 어느 하나의 항에 따라 제조된 카본계 복합입자를 포함하는 전자 방출 에미터 형성용 조성물.

【청구항 32】

제30항의 전자 방출 에미터 형성용 조성물을 인쇄 코팅하여 형성된 전자 방출원을 포함하는 전계 방출 표시 소자.



【청구항 33】

제31항의 전자 방출 에미터 형성용 조성물을 인쇄 코팅하여 형성된 전자 방출원을 포함하는 전계 방출 표시 소자.

【청구항 34】

제1항 내지 제4항중 어느 하나의 항에 따른 카본계 복합입자, 용매 및 분산제를 포함하는 분산액을 초음파 용기에 채워 넣고;

상기 초음파 용기에 전극판과 패턴화된 캐소드 전극을 일정 간격으로 설치하고 전압을 인가하여 복합입자를 캐소드 전극에 침착시키는

공정을 포함하는 전자 방출원의 제조방법.

【청구항 35】

제14항 내지 제29항중 어느 하나의 항에 따라 제조된 카본계 복합입자, 용매 및 분산제를 포함하는 분산액을 초음파 용기에 채워 넣고;

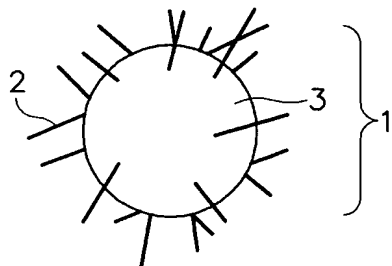
상기 초음파 용기에 전극판과 패턴화된 캐소드 전극을 일정 간격으로 설치하고 전압을 인가하여 복합입자를 캐소드 전극에 침착시키는

공정을 포함하는 전자 방출원의 제조방법.

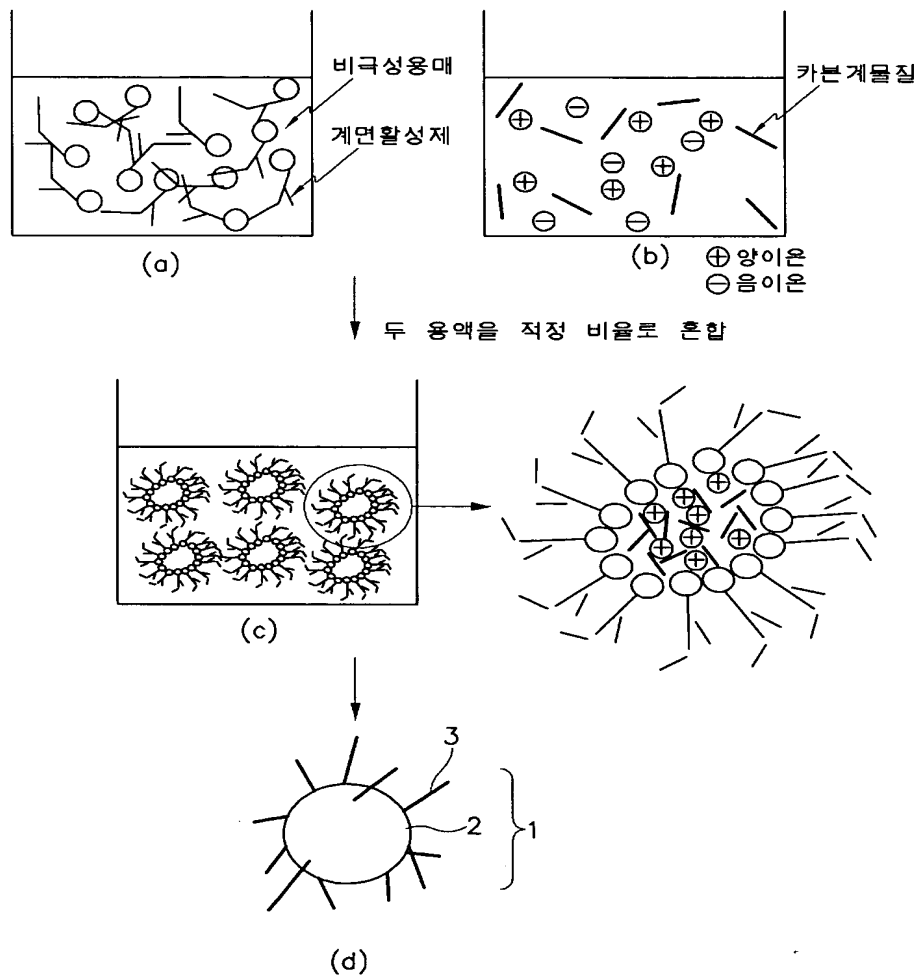


【도면】

【도 1】

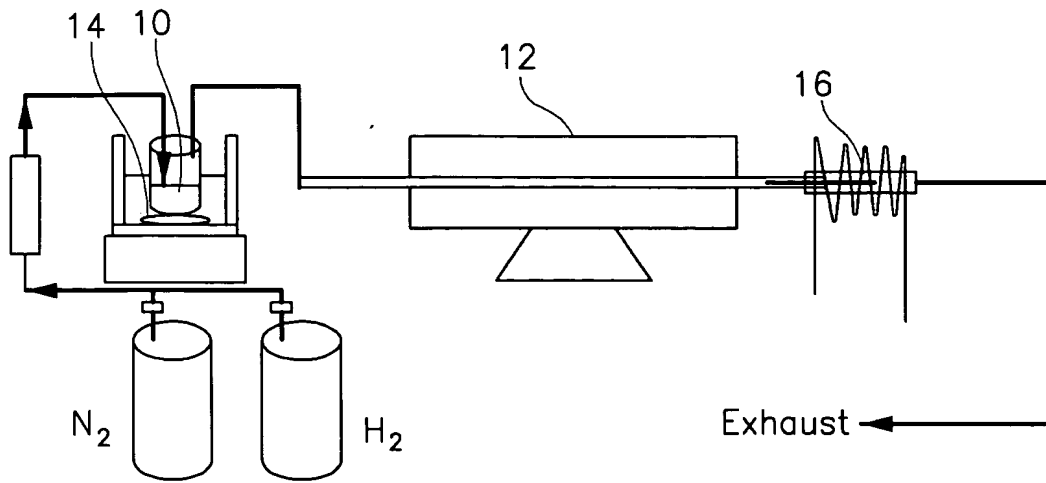


【도 2】

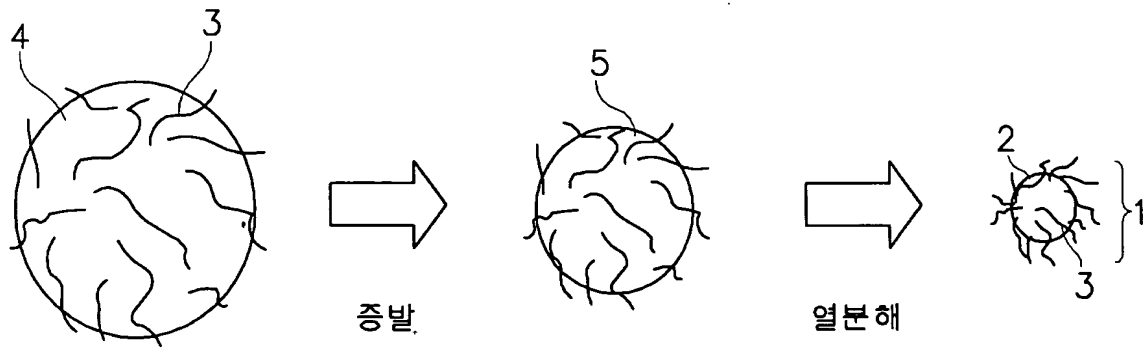




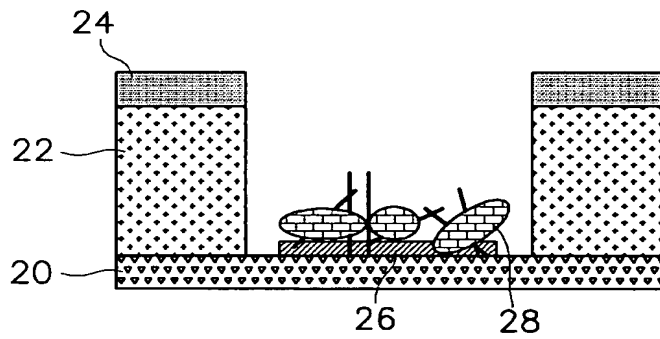
【도 3】



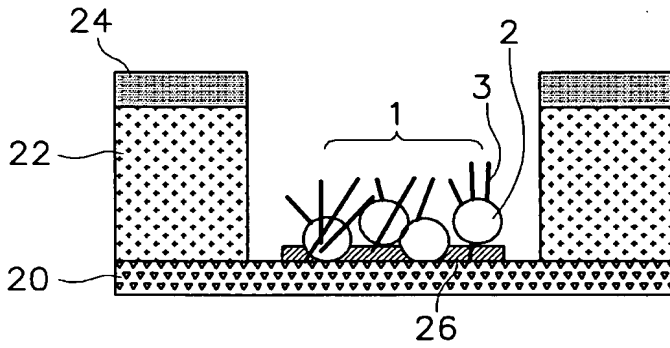
【도 4】



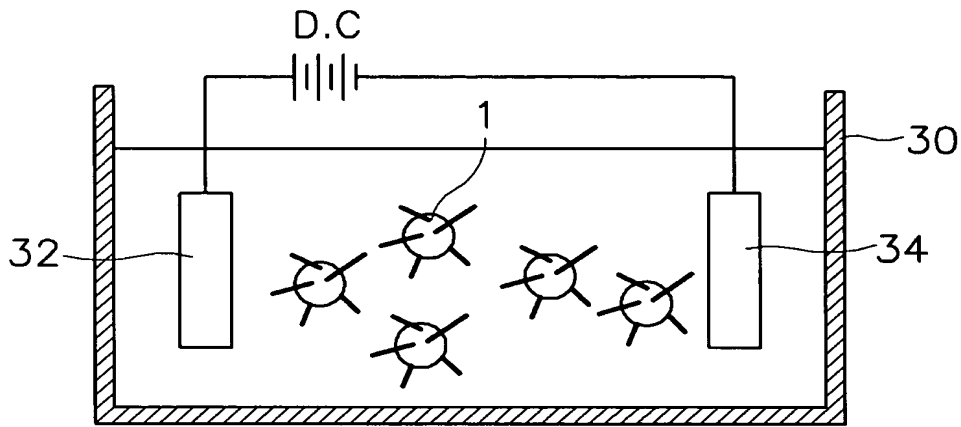
【도 5a】



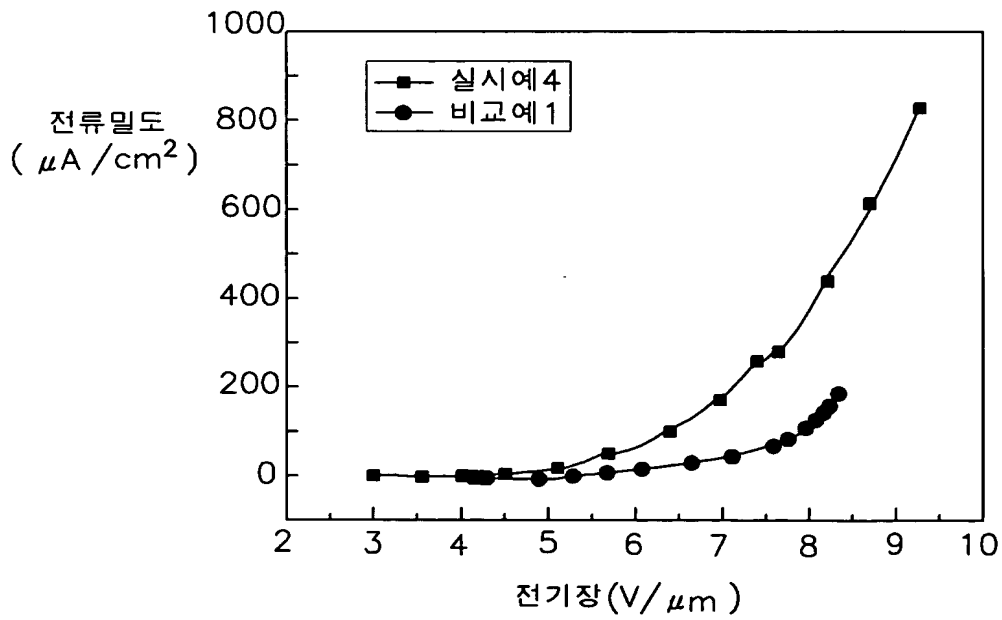
【도 5b】



【도 6】



【도 7】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.